



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 102 60 320 A1 2004.07.15

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 102 60 320.0
(22) Anmeldetag: 20.12.2002
(43) Offenlegungstag: 15.07.2004

(51) Int Cl.⁷: C03B 19/06
C30B 15/10, C03B 20/00, B23K 26/12

(71) Anmelder:
Wacker-Chemie GmbH, 81737 München, DE

(74) Vertreter:
Franke, E., Dr., 81737 München

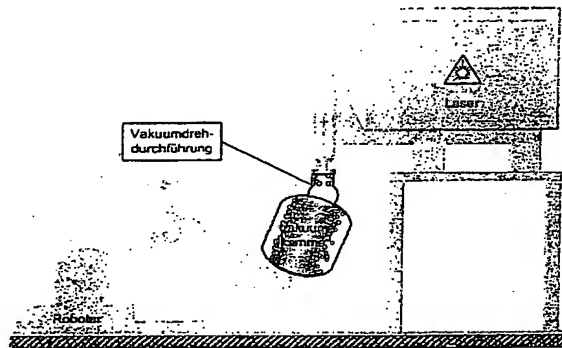
(72) Erfinder:
Schwertfeger, Fritz, Dipl.-Chem. Dr., 84453
Mühldorf, DE; Frauenknecht, Axel, Dipl.-Ing.,
84489 Burghausen, DE; Günster, Jens, Dipl.-Phys.
Dr., 38678 Clausthal-Zellerfeld, DE; Engler, Sven,
Dipl.-Ing., 38678 Clausthal-Zellerfeld, DE;
Heinrich, Jürgen Georg, Dipl.-Ing. Prof. Dr., 38678
Clausthal-Zellerfeld, DE

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: In Teilbereichen verglaster SiO₂-Formkörper, Verfahren zu seiner Herstellung und Verwendung

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung eines in einem Teilbereich oder vollständig verglasten SiO₂-Formkörpers, bei dem ein amorpher poröser SiO₂-Grundkörper durch ein kontaktloses Erwärmen mittels einer Strahlung gesintert bzw. verglast wird und dabei eine Kontamination des SiO₂-Formkörpers mit Fremdatomen vermieden wird, dadurch gekennzeichnet, dass als Strahlung der Strahl eines Lasers bei einem Unterdruck unter 1000 mbar eingesetzt wird.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen in Teilbereichen verglasten SiO_2 -Formkörper, ein Verfahren zu seiner Herstellung sowie seine Verwendung und eine Vorrichtung.

Stand der Technik

[0002] Poröse, amorphe SiO_2 -Formkörper werden auf vielen technischen Gebieten benutzt. Als Beispiele seien Filtermaterialien, Wärmedämmmaterialien oder Hitzeschilder genannt.

[0003] Ferner können aus amorphen, porösen SiO_2 -Formkörpern mittels Sinterung und/oder Schmelzen Quarzgüter aller Art hergestellt werden. Hochreine poröse SiO_2 -Formkörper können dabei z. B. als „preform“ für Glasfasern oder Lichtleitfasern dienen. Darüber hinaus können auf diesem Wege auch Tiegel für das Ziehen von Einkristallen, insbesondere von Siliziumeinkristallen, hergestellt werden.

[0004] Bei den aus dem Stand der Technik bekannten Methoden zum Sintern und/oder Schmelzen von Quarzgütern, wie z. B. Ofensintern, Zonensintern, Sintern im Lichtbogen, Kontaktsintern, Sintern mit heißen Gasen oder mittels Plasma werden die zu sinternden und/oder zu schmelzenden Quarzgüter durch Übertragung von thermischer Energie bzw. Wärmestrahlung erhitzt. Sollen die auf diesem Weg herzustellenden Quarzgüter eine extrem hohe Reinheit bezüglich jeglicher Art von Fremdatomen aufweisen, so führt der Einsatz von heißen Gasen oder heißen Kontaktflächen zu einer unerwünschten Kontamination mit Fremdatomen des zu sinternden und/oder zu schmelzenden Quarzgutes.

[0005] Eine Reduzierung oder Vermeidung der Kontamination mit Fremdatomen ist daher prinzipiell nur durch eine nichtthermische kontaktlose Erwärmung mittels Strahlung möglich.

[0006] Möglich ist auch ein Verfahren zur kontaktlosen Erwärmung mittels Strahlung unter Normaldruck. Dabei handelt es sich im wesentlichen um eine Sinterung bzw. um ein Schmelzen eines offenporigen SiO_2 -Grünkörpers mit Hilfe eines CO_2 Laserstrahls.

[0007] Ein wesentlicher Nachteil dieses Verfahrens ist jedoch die Qualität der verglasten Bereiche. Wird ein offenporiger poröser Grünkörper mit einem Laserstrahl gesintert bzw. geschmolzen, so bilden sich eine Vielzahl von Gaseinschlüssen, sogenannte Gasblasen. Diese können nicht oder nur schwer aufgrund der hohen Viskosität der geschmolzenen amorphen Glasphase entweichen. Im Ergebnis enthält so eine verglaste Schicht daher eine große Anzahl an Gaseinschlüssen.

[0008] Sollen auf diesem Wege nun hochreine Quarzglasprodukte wie z.B. Ziehtiegel für das Ziehen von Einkristallen, insbesondere von Siliziumeinkristallen hergestellt werden, so führen Gaseinschlüsse auf der Innenseite des Ziehtiegels im Verlaufe des Kristallziehprozesses zu erheblichen Problemen be-

züglich der Ausbeute und der Qualität des Siliziumeinkristalles.

[0009] Ferner wachsen Gasblasen, die unter Normaldruck stehen (da sie sich unter solchem gebildet haben), im späteren Ziehprozess unter reduziertem Druck stark an. Dies führt zu erheblichen Problemen durch Kontamination mit sogenanntem CVD Cristobalit, wenn sich die großen Gasblasen im Verlauf des Ziehprozesses öffnen.

Aufgabenstellung

[0010] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung eines in Teilbereichen verglasten SiO_2 -Formkörpers bereit zu stellen, bei dem ein amorpher offenporiger SiO_2 -Grünkörper durch ein kontaktloses Erwärmen mittels eines CO_2 Laserstrahls gesintert bzw. verglast wird und dabei Gaseinschlüsse in den gesinterten bzw. verglasten Bereichen entweder unter reduziertem Druck stehen oder ganz vermieden werden.

[0011] Gelöst wird diese Aufgabe, indem ein amorpher offenporiger SiO_2 -Grünkörper durch ein kontaktloses Erwärmen mittels eines CO_2 Laserstrahls unter reduziertem Druck bzw. Vakuum gesintert bzw. verglast wird.

[0012] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines in einem Teilbereich oder vollständig verglasten SiO_2 -Formkörpers, bei dem ein amorpher poröser SiO_2 -Grünkörper durch ein kontaktloses Erwärmen mittels einer Strahlung gesintert bzw. verglast wird und dabei eine Kontamination des SiO_2 -Formkörpers mit Fremdatomen vermieden wird, dadurch gekennzeichnet, dass als Strahlung der Strahl eines Lasers bei einem Unterdruck unter 1000 mbar eingesetzt wird.

[0013] Die notwendige Energie zum Sintern bzw. Verglasen wird vorzugsweise mittels eines CO_2 -Lasers in den Formkörper eingekoppelt.

[0014] Vorzugsweise handelt es sich um einen Laser mit einem Strahl einer Wellenlänge vorzugsweise größer als die Absorptionskante des Kieselglases bei 4,2 μm .

[0015] Besonders bevorzugt handelt es sich um einen CO_2 -Laser mit einem Strahl einer Wellenlänge von 10,6 μm .

[0016] Als Laser eignen sich somit insbesondere alle kommerziell erhältlichen CO_2 -Laser.

[0017] Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist unter einem SiO_2 -Grünkörper ein aus amorphen SiO_2 Partikeln (Kieselglas) durch Formgebungsschritte hergestellter poröser amorpher offenporiger Formkörper zu verstehen.

[0018] Als SiO_2 -Grünkörper eignen sich grundsätzlich alle aus dem Stand der Technik bekannten. Ihre Herstellung ist z. B. in den Patenten EP 705797, EP 318100, EP 653381, DE-OS 2218766, Gb-B-2329893, JP 5294610, US-A-4,929,579 beschrieben. Besonders geeignet sind SiO_2 -Grünkörper, deren Herstellung in DE-A1-19943103 beschrie-

ben ist. Der SiO_2 -Grünkörper hat vorzugsweise eine Tiegelform.

[0019] Vorzugsweise wird die Innenseite und die Außenseite des SiO_2 -Grünkörpers von einem Laserstrahl mit einem Brennfleckdurchmesser von vorzugsweise mindestens 2 cm bestrahlt und dadurch gesintert bzw. verglast.

[0020] Die Bestrahlung erfolgt vorzugsweise mit einer Strahlungsleistungsdichte von 50W bis 500W pro Quadratcentimeter, besonders bevorzugt von 100 bis 200 und ganz besonders bevorzugt von 130 bis 180 W/cm². Die Leistung pro cm² muss zumindest so groß sein, dass ein Sintervorgang erfolgt.

[0021] Die Bestrahlung erfolgt vorzugsweise auf der Innen- und/oder der Außenseite des SiO_2 -Grünkörpers gleichmäßig und kontinuierlich.

[0022] Das gleichmäßige, kontinuierliche Bestrahlen der Innenseite und der Außenseite des SiO_2 -Grünkörpers zum Sintern bzw. Verglasen lässt sich prinzipiell durch eine bewegliche Laseroptik und/oder einer entsprechenden Bewegung des Tiegels im Strahl des Lasers durchführen.

[0023] Die Bewegung des Laserstrahls lässt sich mit allen dem Fachmann bekannten Methoden durchführen, z. B. mittels eines Strahlführungssystems, das eine Bewegung des Laserfokus in alle Richtungen ermöglicht. Die Bewegung des Grünkörpers im Laserstrahl lässt sich ebenfalls mit allen dem Fachmann bekannten Methoden durchführen, z. B. mittels eines Roboters. Ferner ist eine Kombination beider Bewegungen möglich.

[0024] Bei größeren Formkörper, z.B. SiO_2 Grüntiegeln, ist ein Abrastern, d.h. ein kontinuierliches, flächendeckendes Verfahren der Probe unter dem Laserbrennfleck bevorzugt.

[0025] Die Dicke der verglasten Innenseite bzw. Außenseite wird prinzipiell an jedem Ort über den Eintrag an Laserleistung gesteuert.

[0026] Bevorzugt ist eine möglichst gleichmäßig dicke Verglasung der jeweiligen Seite.

[0027] Durch die Geometrie des SiO_2 -Grünkörpers bedingt, kann es sein dass der Strahl des Lasers während der Bestrahlung des Grünkörpers nicht immer unter einem konstanten Winkel auf die Grünkörperoberfläche trifft. Da die Absorption der Laserstrahlung winkelabhängig ist, ergibt sich dadurch eine ungleichmäßig dicke Verglasung.

[0028] Eine zusätzliche Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, eine Methode zu entwickeln, mit der eine gleichmäßig dicke Verglasung erreicht werden kann.

[0029] Dies wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, das mit einer entsprechenden Brennflecktemperaturmessung zu jeder Zeit die Temperatur im Brennfleck des Lasers gemessen werden kann.

[0030] Dabei wird ein Teil der reflektierenden Wärmestrahlung über ein spezielles Spiegelsystem auf ein Pyrometer übertragen, welches zur Temperaturmessung dient.

[0031] Durch Einbindung dieser Temperaturmes-

sung in das Gesamtsystem Laser und bewegter Grünkörper können darüber hinaus eine oder mehrere der Prozeßgrößen Laserleistung, Verfahrenweg, Verfahrensgeschwindigkeit und Laserfokus während der Laserbestrahlung des Grünkörpers so angepaßt werden, dass eine gleichmäßig dicke Verglasung erzielt werden kann.

[0032] Der zu sinternde bzw. zu verglasende SiO_2 -Formkörper wird während des gesamten Prozesses unter reduziertem Druck bzw. Vakuum gehalten.

[0033] Wird unter reduziertem Druck gearbeitet, liegt der Druck dabei unterhalb des Normaldrucks von 1013,25 mbar, besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 100 mbar, ganz besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 1 mbar.

[0034] Ferner ist die benötigte Laserleistung bei einer Sinterung unter reduziertem Druck um ca. 30 % geringer, da die Kapselung der Probe in der Vakuumkammer einen geringeren Energieaustausch mit der Umgebung zur Folge hat.

[0035] In einer besonderen Ausführungsform kann auch unter Vakuum gearbeitet werden, um absolut blasenfreie Glasschichten zu erzeugen.

[0036] Bei Ziehtiegeln für den Siliciumeinkristallziehprozess wird der Prozess bevorzugt bei Drücken unterhalb des Druckes, bei dem im späteren Ziehprozess der Einkristall gezogen wird, durchgeführt. Dadurch wird, sollte doch eine kleine Anzahl von Gasblasen vorhanden sein, ein späteres Anwachsen dieser vermieden.

[0037] In einer besonderen Ausführungsform kann der zu sinternde bzw. zu verglasende SiO_2 -Formkörper während des gesamten Prozesses unter einer Gasatmosphäre gehalten werden. Kann das Gas oder die Gase gut in dem geschmolzenen Glas diffundieren, führt dies zu einer deutlichen Reduzierung der Gasblasen. Als Gas eignet sich dabei besonders eine Heliumatmosphäre, da Helium besonders gut in geschmolzenem Glas diffundieren kann. Natürlich ist auch eine Kombination von Gasatmosphäre und reduziertem Druck möglich. Besonders bevorzugt ist dabei eine reduzierte Heliumatmosphäre.

[0038] Die Verglasung bzw. Sinterung der Oberfläche des SiO_2 -Grünkörpers erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 1000 und 2500°C, bevorzugt zwischen 1300 und 1800°C, besonders bevorzugt zwischen 1300 und 1600°C.

[0039] Durch Wärmeleitung von der heißen Körperoberfläche in den Formkörper hinein kann vorzugsweise bei Temperaturen über 1000°C eine teilweise bis vollständige Sinterung des SiO_2 -Formkörpers über die verglaste Innenschicht bzw. Außenschicht hinaus erreicht werden.

[0040] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren bereit zu stellen, welches ein örtlich begrenztes, definiertes Verglasen bzw. Sintern eines SiO_2 -Grünkörpers ermöglicht.

[0041] Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass nur die Innenseite oder nur die Außenseite des porösen

amorphen SiO_2 -Grünkörpers flächendeckend mit einem Laser bestrahlt und dadurch gesintert bzw. verglast wird.

[0042] Parameter und Vorgehen entsprechen dabei vorzugsweise dem bereits beschriebenen Verfahren mit der Einschränkung, dass nur eine Seite des Formkörpers bestrahlt wird.

[0043] Erfindungsgemäß können auf diese Weise Formkörper einseitig verglast werden.

[0044] Erfindungsgemäß wird ausgenutzt, dass unter reduziertem Druck bzw. Vakuum eine Verdichtung des SiO_2 -Grüntiegels um ca. 20 Vol.% und ein Umschmelzen zu Glas ohne Blasenbildung erreicht werden kann, da durch die offene Porosität des Grünkörpers seine vollständige Entgasung erreicht wird.

[0045] Aufgrund der sehr geringen Wärmeleitfähigkeit des Kieselglases kann mit dem erfindungsgemäßen Verfahren eine sehr scharfe und definierte Grenzfläche zwischen verglasten und unverglasten Bereichen im SiO_2 -Formkörper erzeugt werden. Dies führt zu SiO_2 -Formkörpern mit einem definierten Sintergradienten.

[0046] Die Erfindung betrifft somit auch einen innenseitig vollständig verglasten, außenseitig offenporigen SiO_2 -Formkörper sowie einen außenseitig vollständig verglasten, innenseitig offenporigen SiO_2 -Formkörper.

[0047] Vorzugsweise weist der erfindungsgemäße SiO_2 -Formkörper nicht mehr als 40, bevorzugt nicht mehr als 30, besonders bevorzugt nicht mehr als 20, weiter bevorzugt nicht mehr als 10, weiter bevorzugt nicht mehr als 5 und ganz besonders bevorzugt überhaupt keine Luftblasen pro cm^3 über den gesamten vollständig verglasten Bemittelten Bereich auf, wobei die Größe der Luftblasen vorzugsweise keinen größeren Durchmesser als 50 μm , bevorzugt 30 μm , besonders bevorzugt nicht mehr als 15 μm , weiter bevorzugt nicht mehr als 10 μm und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 5 μm aufweist.

[0048] Bei dem innenseitig vollständig verglasten, außenseitig offenporigen SiO_2 -Formkörper handelt es sich vorzugsweise um einen Kieselglastiegel für das Ziehen von Siliziumeinkristallen nach dem Czochralski-Verfahren (CZ Verfahren).

[0049] Darüber hinaus wird durch den extremen Temperaturverlauf im SiO_2 -Grünkörper während des Prozesses eine Kristallisation des Kieselglases unterdrückt.

[0050] Da sich bei einer innenseitigen Verglasung eines Grünkörpers in Tiegelform kein Schrumpf der Tiegelaußenseite einstellt, können auf diese Weise einfach endkonturnahe Tiegel hergestellt werden.

[0051] Ein innenverglaster Kieselglastiegel wird bevorzugt zum Einkristallziehen nach dem CZ-Verfahren verwendet.

[0052] Bevorzugt werden die innenverglasten und außen offenporigen amorphen Kieselglastiegel im äußeren Bereich noch mit Substanzen wie vorzugsweise Bariumhydroxid, Bariumcarbonat, Bariumoxid oder Aluminiumoxid imprägniert, die eine Kristallisation

an der äußeren Bereiche während des späteren CZ Verfahrens hervorrufen bzw. beschleunigen. Dazu geeignete Substanzen wie sowie Methoden zur Imprägnierung sind im Stand der Technik bekannt und z. B. in DE 10156137 beschrieben.

[0053] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Vorrichtung zum Vakuum-Lasersintern (siehe Fig. 1), wobei sie einen Laser, eine in drei Achsen bewegliche Aufnahmevorrichtung für das zu sintern- de Gut aufweist, wobei der Laser und die Aufnahme- vorrichtung in einer Abdichtvorrichtung angeordnet sind, die nach Außen so abgedichtet ist, dass darin ein Unterdruck ausgebildet werden kann.

[0054] Die erfindungsgemäße Vorrichtung zum Va- kuum-Lasersintern, ist dadurch gekennzeichnet, dass die Abdichtvorrichtung vorzugsweise ein Fal- tenbalg oder besonders bevorzugt eine Abdichtvor- richtung, die aus einer Vakuumkammer und einer Va- kuumdrehvorrichtung besteht, die formschlüssig nach Außen abgedichtet sind, so dass ein Unterdruck ausgebildet werden kann, ist.

[0055] Ein bevorzugte Vorrichtung enthält eine Ver- fahrenseinheit, realisiert durch einen Roboter, einer Vakuumkammer, einer Vakuumdrehdurchführung und einem CO_2 Laser. Besonders bevorzugt ist die Vakuumdrehdurchführung, die die Vakuumkammer mit der Optik des Lasers verbindet. Die Drehdurch- führung besteht im wesentlichen aus einer Kugel mit Bohrung, welche an die stationäre Optik des Lasers derart angeflanscht ist, dass die Vakuumkammer mit- tels vorzugsweise einer Kunststoffdichtung, wie einer Teflondichtung, luftdicht relativ zur Kugel in drei Ach- sen frei bewegt werden kann, ohne dass Saugkräfte auf die Vakuumkammer bzw. Laseroptik übertragen werden. Darüber hinaus ermöglicht eine derartige Drehdurchführung die Einkoppelung von Laserstrah- lung in die Vakuumkammer und deren Evakuierung von einem im Raum stationär angebrachten La- ser-Einkoppelfenster bzw. Vakuumanschluss. Weiter wird ein vereinfachter Aufbau der Vakuumkammer mit nur einer Öffnung, die über eine Teflondichtung zur Kugel hin abdichtet ist, ermöglicht.

[0056] Zur Ausführung der Bewegung, die nötig ist um den SiO_2 -Grünkörper flächendeckend abzurast- ern, wird die Vakuumkammer, in der sich der zu sin- ternde SiO_2 -Grünkörper befindet, mittels eines Sechssachsenroboters um den Mittelpunkt der Kugel in drei voneinander unabhängigen Achsen rotiert. Durch die Geometrie des Aufbaus bedingt, trifft die Laserstrahlung während des flächendeckenden Ab- rastern nicht unter einem konstanten Winkel auf die Probenoberfläche (siehe hierzu Fig. 2).

[0057] Die Variation des Einfallwinkels als Prozess- größe wird erfindungsgemäß durch die Prozessgrö- ßen Laserleistung, Verfahrensweg, Verfahrensgeschwin- digkeit und Laserfokus während der Laserbearbeitung so kompensiert, dass eine gleichmäßige Bestrahlung der SiO_2 Probe erreicht wird. Ein in den Strahlengang des Lasers integriertes Pyrometer erlaubt hierbei die Temperaturbestimmung im Brennfleck des Lasers.

Die mittels Pyrometer bestimmte Temperatur dient als Stellgröße für eine prozessintegrierte Leistungsregelung des Lasers während der Tiegellinnenverglasung.

[0058] Vorteil des dargestellten Aufbaus ist eine vollständige Entkoppelung von Vakuumkammer und komplexen Teilen wie Laseroptik, Lasereinkoppel Fenster und Vakuumanschluss. Darüber hinaus kann die Vakuumkammer im nicht evakuierten Zustand von der Laseroptik leicht getrennt werden. Die Vakuumkammer mit Drehdurchführung ist somit so konstruiert, dass die zum Wechseln der Probe nötigen Bewegungsabläufe leicht vom Roboter selbst ausgeführt werden können.

[0059] Darüber hinaus ist eine Teilung der Vakuumkammer bevorzugt. Besteht die Vakuumkammer aus mindestens zwei Teilen, so ist ein einfaches und gegebenenfalls halb- oder vollautomatisches Be- und Entladen der Vakuumkammer möglich.

[0060] Im einfachsten Fall besteht die Vakuumkammer aus einer oberen und einer unteren Hälfte. Nach dem Einsetzen einer neuen SiO_2 Probe in die untere Hälfte der Vakuumkammer wird diese ohne zusätzliche Verschraubungen bzw. Verflansungen mit der oberen zusammengesteckt, an die Kugel gefahren und evakuiert. Der Aufbau stabilisiert sich durch die Evakuierung selbst, ohne Kräfte auf die Laseroptik bzw. den Roboter zu übertragen.

[0061] Fig. 3 vergleicht den Querschnitt einer unter Normaldruck gesinterten Probe (a) mit einer vakuumgesinterten (b). Klar ist eine deutlich ausgeprägtere Blasenbildung in der unter Normaldruck gesinterten Probe zu erkennen. Darüber hinaus erscheint diese Probe im Gegensatz zur vakuumgesinterten nicht transparent.

[0062] Fig. 3 zeigt den Querschnitt einer unter Normaldruck (a) und einer unter Vakuum gesinterten Probe (b).

[0063] Die Glasschichtdicke ist für beide Proben bei gleicher Prozessdauer annähernd identisch, jedoch ist die benötigte Laserleistung bei der Vakuumsinterung um ca. 30 % geringer. Dies lässt sich auf die Kapselung der Probe in der Vakuumkammer, die einen geringeren Energieaustausch mit der Umgebung zur Folge hat, zurückführen.

Ausführungsbeispiel

[0064] Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher beschrieben.

Beispiel 1: Herstellung eines offenporigen porösen amorphen SiO_2 -Grünkörpers in Tiegelform

[0065] Die Herstellung erfolgte in Anlehnung an das in DE-A1-19943103 beschriebene Verfahren. In bidestilliertes H_2O wurden unter Vakuum mit Hilfe eines kunststoffbeschichteten Mischers hochreines Fumed und Fused Silica homogen, blasenfrei und ohne Metallkontamination dispergiert. Die so hergestellte Dis-

persion wies einen Feststoffgehalt von 83,96 Gew.% auf (95% Fused und 5% Fumed Silica). Die Dispersion wurde mittels des in der keramischen Industrie weit verbreiteten Rollerverfahrens in einer kunststoffbeschichteten Außenform zu einem 14" Tiegel geformt. Nach einer Antrocknung von 1 Stunde bei einer Temperatur von 80°C konnte der Tiegel entformt und bei etwa 90°C innerhalb von 2 Stunden in einer Mikrowelle zu Ende getrocknet werden. Der getrocknete offenporige Tiegel wies eine Dichte von ca. 1,62 g/cm³ und eine Wandstärke von 9 mm auf.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel):

Innenverglasung eines 14" Grüntiegels aus Beispiel

1

[0066] Der 14" Grüntiegel aus Beispiel 1 wurde mittels eines ABB-Roboters (Typ IRB 2400) im Fokus eines CO_2 -Lasers (Typ TLF 3000 Turbo) mit 3 kW Strahlleistung bestrahlt.

[0067] Der Laser war mit einem starren Strahlführungssystem ausgestattet und alle Freiheitsgrade der Bewegung wurden vom Roboter bereitgestellt. Neben einem Umlenkspiegel, der die vom Laserresonator horizontal austretende Strahlung in die Vertikale umlenkt, war die Strahlführung mit einer Optik zum Aufweiten des Primärstrahls ausgestattet. Der Primärstrahl hatte einen Durchmesser von 16 mm. Nachdem der parallele Primärstrahl die Aufweiteoptik passiert hatte, ergab sich ein divergenter Strahlengang. Der Brennfleck auf dem 14" Tiegel hatte einen Durchmesser von 50 mm bei einem Abstand von ca. 450 mm zwischen Optik und Tiegel (siehe Fig. 1). Der Roboter wurde über ein auf die Tiegelgeometrie angepasstes Programm gesteuert. Bedingt durch die rotationssymmetrische Form des Tiegels konnten die Freiheitsgrade der Verfahrensbewegung auf eine Ebene plus zwei Rotationsachsen eingeschränkt werden (siehe Fig. 4). Bei rotierendem Tiegel (Winkelgeschwindigkeit 0,15°/s) wurde zunächst der obere Rand des Tiegels vom Laser in einem Winkelbereich von 375° überstrichen. Dann wurde in Form einer Schraube der Rest der Innenfläche des Tiegels abgefahren. Rotationsgeschwindigkeit und Vorschubgeschwindigkeit des Tiegels auf einer Achse vom Tiegelfrand zur Mitte hin wurden hierbei so beschleunigt, dass die überstrichene Fläche pro Zeit konstant war. Die Bestrahlung erfolgte mit 150 W/cm².

[0068] Im gleichen Verfahrensschritt wurde neben der Verglasung der Grünkörperoberfläche ein Ansinthern des SiO_2 -Formkörpers durch Wärmeleitung von der heißen inneren Oberfläche in das Innere des Formkörpers erreicht. Nach der Laserbestrahlung ist der SiO_2 -Tiegel unter Beibehaltung seiner ursprünglichen, äußeren Geometrie in einer Dicke von 3 mm innenseitig flächendeckend, und rissfrei verglast. Die Glasschicht weist jedoch eine Vielzahl an großen und kleinen Luftblasen auf und ist daher auch nicht transparent (siehe Fig. 3).

Beispiel 3:

Erfindungsgemäße Innenverglasung eines 14" Grüntiegels

[0069] Ein 14" Grüntiegel aus Beispiel 1 wurde in einer speziellen Vakuum-Laseranlage innenseitig verglast.

[0070] Die Vakuum-Laseranlage besteht im wesentlichen aus einer Verfahrereinheit, realisiert durch einen ABB-Roboter (Typ IRB 2400), einer Vakuumkammer, einer speziellen Vakuumdrehdurchführung und einem CO₂ Laser (Typ TLF 3000 Turbo) mit 3 kW Strahlleistung (siehe Fig. 1). Die Vakuumdrehdurchführung verbindet dabei die in drei Achsen frei bewegliche Vakuumkammer mit der Optik des Lasers.

[0071] Vor der Innenverglasung mittels CO₂ Laser wurde die Vakuumkammer auf einen Druck von 2·10⁻² mbar evakuiert. Anschließend wurde der 14" Grüntiegel analog zu Beispiel 2 mittels Roboter bewegt und mittels CO₂ Laser innenseitig flächendeckend versintert. Durch die Geometrie des Aufbaus bedingt, trifft die Laserstrahlung während des flächendeckenden Abrastern nicht unter einem konstanten Winkel auf die Probenoberfläche (siehe Fig. 4). Um dennoch eine gleichmäßige Verglasung zu erreichen, wurde mit einem in den Strahlengang des Lasers integrierten Pyrometer die Brennflecktemperatur während des Prozesses bestimmt und als Stellgröße für eine prozeßintegrierte Leistungsregelung des Lasers verwendet. Neben der Verglasung der innenseitigen Grünkörperoberfläche wurde ein Ansintern des SiO₂-Formkörpers durch Wärmeleitung von der heißen inneren Oberfläche in das Innere des Formkörpers erreicht. Nach der Laserbestrahlung ist der SiO₂-Tiegel unter Beibehaltung seiner ursprünglichen, äußeren Geometrie in einer Dicke von 3 mm innenseitig flächendeckend und rißfrei verglast. Die Glasschicht weist nur noch vereinzelt kleinere Luftblasen auf (siehe Fig. 3b im Vergleich zu Fig. 3a). Im Gegensatz zum im Beispiel 2 hergestellten Tiegel ist die verglaste Schicht daher transparent.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines in einem Teilbereich oder vollständig verglasten SiO₂-Formkörpers, bei dem ein amorpher poröser SiO₂-Grünkörper durch ein kontaktloses Erwärmen mittels einer Strahlung gesintert bzw. verglast wird und dabei eine Kontamination des SiO₂-Formkörpers mit Fremdatomen vermieden wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Strahlung der Strahl eines Lasers bei einem Unterdruck unter 1000 mbar eingesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Unterdruck derart ist, dass eventuell entstehende Blasen im SiO₂-Formkörper einen geringeren Druck aufweisen, als der Ziehdruck beim Ziehen des jeweiligen Einkristalls ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass vor dem Anlegen eines Unterdrucks der SiO₂-Grünkörper in einer Heliumatmosphäre gehalten wird, um den Sauerstoff zu verdrängen.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um einen Laser mit einem Strahl einer Wellenlänge größer als die Absorptionskante des Kieselglases bei 4,2 µm handelt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um einen CO₂-Laser mit einem Strahl einer Wellenlänge von 10,6 µm handelt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der poröse amorphe SiO₂-Grünkörper eine Tiegelform hat.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Innenseite und die Außenseite des SiO₂-Grünkörpers von einem Laserstrahl mit einem Brennfleckdurchmesser von mindestens 2 cm bestrahlt und dadurch gesintert bzw. verglast wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Bestrahlung auf der Innen- und der Außenseite des Grünkörpers gleichmäßig und kontinuierlich erfolgt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Verglasung bzw. Sinterung der Oberfläche des SiO₂-Grünkörpers bei Temperaturen zwischen 1000 und 2500°C, bevorzugt zwischen 1300 und 1800°C, besonders bevorzugt zwischen 1400 und 1500°C erfolgt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Laserbestrahlung mit einer Energie von 50W bis 500W pro Quadratzen-timeter, vorzugsweise 100 bis 200W/cm² erfolgt.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur des Brennflecks des Lasers zu jeder Zeit gemessen werden kann.

12. Verfahren zum örtlich begrenzten, definierten Verglasen bzw. Sintern eines porösen, amorphen SiO₂-Grünkörpers mit einer Innenseite und einer Außenseite, dadurch gekennzeichnet, dass nur die Innenseite oder nur die Außenseite des SiO₂-Grünkörpers flächendeckend mit einem Laser bestrahlt und dadurch gesintert bzw. verglast wird.

13. SiO₂-Formkörper, dadurch gekennzeichnet, dass er innenseitig vollständig verglast und außen-

seitig offenporig ist.

14. SiO_2 -Formkörper nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um einen Kieselglas-tiegel für das Ziehen von Siliziumeinkristallen nach dem CZ Verfahren handelt.

15. SiO_2 -Formkörper nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der innenseitig vollständig verglast und außenseitig offenporige Kieselglas-tiegel im äußeren Bereich mit Substanzen imprägniert ist, die eine Kristallisation der äußeren Bereiche während des späteren CZ Verfahrens hervorrufen bzw. beschleunigen.

16. SiO_2 -Formkörper, dadurch gekennzeichnet, dass er außenseitig vollständig verglast und innenseitig offenporig ist.

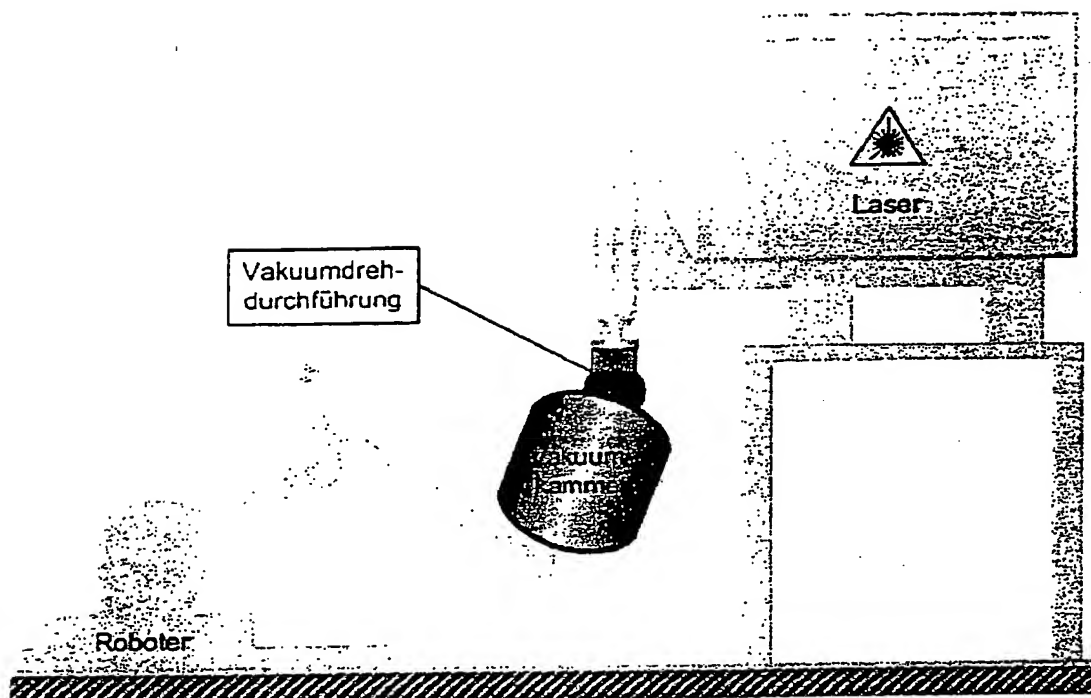
17. SiO_2 -Formkörper nach einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass er nicht mehr als 40 Luftblasen pro cm^3 über den gesamten vollständig verglasten Bemittelten Bereich aufweist, wobei der Durchmesser der Luftblasen nicht größer als 50 μm ist.

18. Vorrichtung zum Vakuum-Lasersintern, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Laser, eine in drei Achsen bewegliche Aufnahmevorrichtung für das zu sinternde Gut aufweist, wobei der Laser und die Aufnahmevorrichtung in einer Abdichtvorrichtung angeordnet sind, die nach Außen so abgedichtet ist, dass darin ein Unterdruck ausgebildet werden kann.

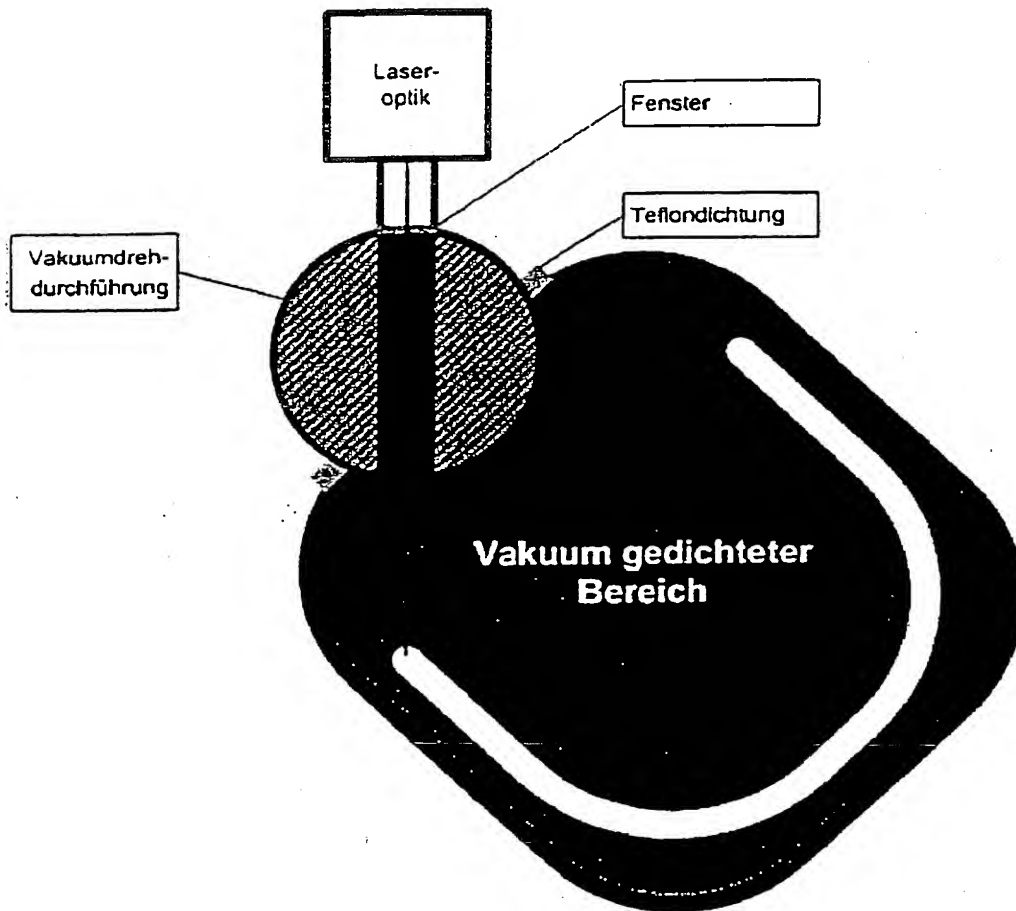
19. Vorrichtung zum Vakuum-Lasersintern nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Abdichtvorrichtung ein Faltpapier ist.

20. Vorrichtung zum Vakuum-Lasersintern nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Abdichtvorrichtung sich aus einer Vakuumkammer und einer Vakuumdrehvorrichtung besteht, die form-schlüssig nach Außen abgedichtet sind, so dass ein Unterdruck ausgebildet werden kann.

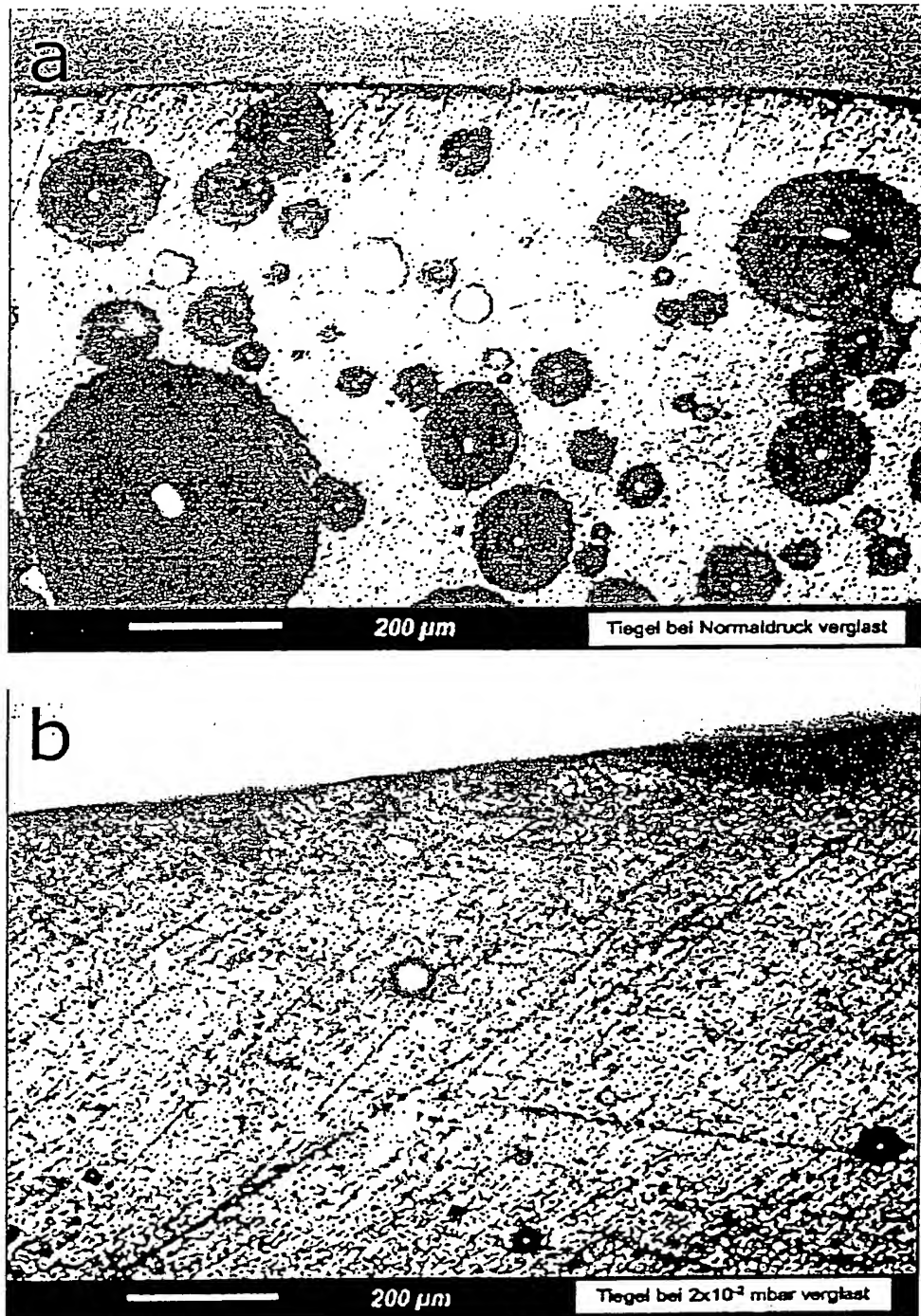
Es folgen 4 Blatt Zeichnungen



Figur. 1 Anlage zum Vakuum-Lasersintern



Figur 2 Laserstrahlverlauf in der Vakuumkammer



Figur 3

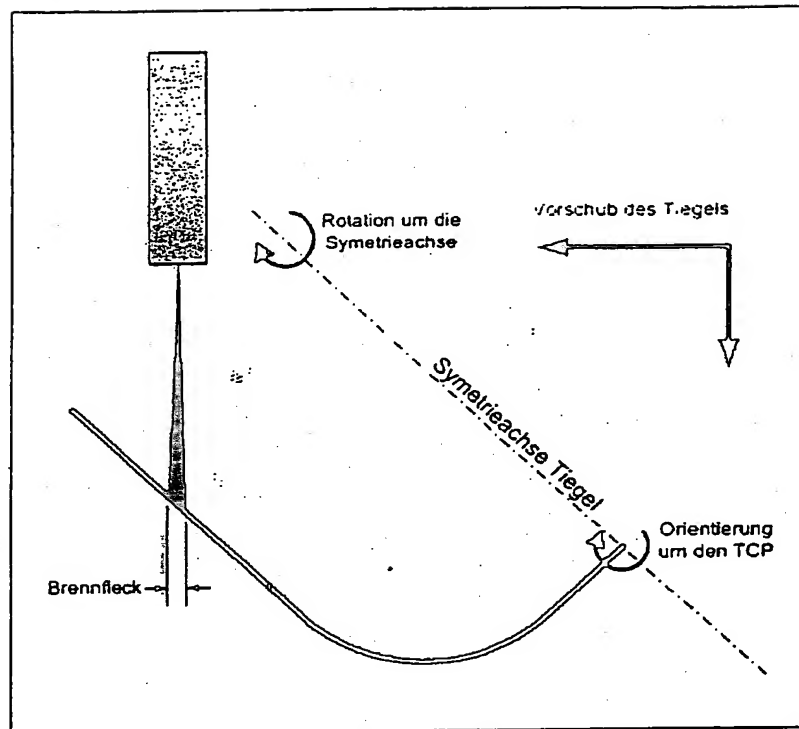


Fig. 4: Querschnitt einer Tiegelscherbe aus Beispiel 2

THIS PAGE BLANK (USPTO)